

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-137137

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J W		C 0 9 J 7/02	J J W
	J J U			J J U
	J K D			J K D
4/02	J B M		4/02	J B M

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-299655

(22) 出願日 平成7年(1995)11月17日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 杉田 大平

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 アクリル系粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】 初期粘着力が充分高く、経時で架橋反応が進行するため、凝集力が向上し、高い接着強度を発現するアクリル系粘着テープを提供することにある。

【解決手段】 (A) アルキル基の炭素数4~14のアルキル(メタ)アクリレート、(B) カルボキシシル基含有ビニルモノマーおよび(C) 光重合性開始剤からなる光重合性混合モノマー100重量部に対し、(D) 分子内に少なくとも2個以上のアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマーを5~50重量部含有する光重合性組成物を、基材の少なくとも1面に塗工後、光重合して得られるアクリル系粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルキル基の炭素数4～14のアルキル(メタ)アクリレート、(B) カルボキシシル基含有ビニルモノマーおよび(C) 光重合性開始剤からなる光重合性混合モノマー100重量部に対し、(D) 分子内に少なくとも2個以上のアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマーを5～50重量部含有する光重合性組成物を、基材の少なくとも1面に塗工後、光重合して得られるアクリル系粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、初期粘着力が高く、経時で架橋反応が進行するため、充分な凝集力を得、高い接着強度を発現するアクリル系粘着テープに関する。

【0001】

【従来の技術】 従来より、様々な分野での接着固定において、高い初期粘着力と充分な経時接着力の両方を有する粘着テープが望まれており、最近では、空気中の水分や湿気で硬化し、徐々に高い凝集力を発現する湿気硬化型の粘着テープが広く使用されてきている。

【0002】 このような、湿気硬化型の粘着テープを製造する方法として、湿気硬化型の官能基を有するポリマーを粘着剤中に予め添加する方法が特開昭63-61076号公報に挙げられ、このような湿気硬化型の官能基としては、例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。アルコキシシリル基は水分や湿気によって加水分解されシラノール基となり、更に熱等により、粘着剤中のカルボキシシル基と縮合反応をおこし、粘着剤を架橋させる。また、上記シラノール基はコンクリート等の無機質表面とも縮合反応をおこしやすく、経時で界面接着力を向上させる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、溶剤型のアクリル系粘着剤にアルコキシシリル基含有ポリマーを添加する場合は、まずアクリル系粘着剤溶液にアルコキシシリル基含有ポリマーを溶解し、基材に塗工した後乾燥させる必要があり、この際に水分や湿気あるいは熱の影響を受けやすく、このため、殆どの場合、得られた粘着テープはすでに一定の凝集力を有するものとなっており、充分な初期粘着力を得られにくいといった問題点があった。

【0004】 本発明の目的は、初期粘着力が充分高く、経時で架橋反応が進行するため、凝集力が向上し、高い接着強度を発現するアクリル系粘着テープを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のアクリル系粘着テープは、(A) アルキル基の炭素数4～14のアルキル(メタ)アクリレート、(B) 極性基を有するビニルモノマーおよび(C) 光重合性開始剤からなる光重合性

混合モノマー100重量部に対し、(D) 分子内に少なくとも2個以上のアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマー5～50重量部含有している光重合性組成物を、基材の少なくとも1面に塗工後、光重合して得られるものである。

【0006】 上記アルキル(メタ)アクリレート(A)は、得られるアクリル系粘着剤の感圧接着性と剪断強度の粘着物性バランスを保つため、ホモポリマーのガラス転移温度が-50℃以下のものを主成分としているためアルキル基の炭素数4～14のアルキル(メタ)アクリレートであり、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0007】 上記アルキル(メタ)アクリレート(A)の含有量は、少なくなると凝集力が高くなり充分な感圧接着性が得られにくくなり、また多くなると凝集力が低くなり充分な剪断強度が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー中、好ましくは50～98重量%、より好ましくは70～95重量%である。

【0008】 上記カルボキシシル基含有ビニルモノマー(B)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、(無水)フマル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0009】 上記カルボキシシル基含有ビニルモノマー(B)の含有量は、少なくなると凝集力が低下し剪断強度が得られにくくなり、また多くなると凝集力が高くなり感圧接着性が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー中、好ましくは2～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

【0010】 上記カルボキシシル基含有ビニルモノマー(B)の含有量は、少なくなると凝集力が低下し剪断強度が得られにくくなり、また多くなると凝集力が高くなり感圧接着性が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー中、好ましくは2～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

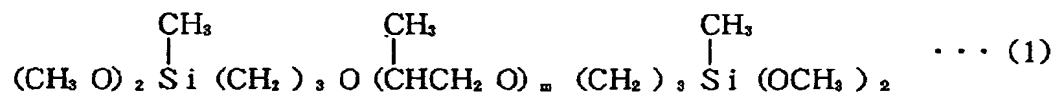
【0011】 上記光重合性混合モノマーには、上記アルキル(メタ)アクリレート(A)及びカルボキシシル基含有ビニルモノマー(B)以外に、他のビニルモノマーが共重合されてもよく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数1～3のアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)

アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変成（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の水酸基含有ビニルモノマー、（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニラウロラクタム、（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の窒素含有ビニルモノマー、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート等のビニルモノマーが挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

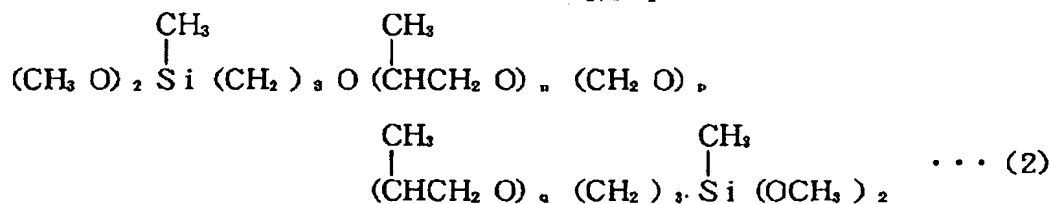
【0012】上記他のビニルモノマーの含有量は、多くなると凝集力が高くなり十分な感圧接着性が得られにくくなるため、カルボキシル基含有ビニルモノマー（B）との合計量が光重合性混合モノマー中、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下とすべきである。

【0013】上記光重合性開始剤としては、例えば、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン〔チバガイギー社製、商品名「ダロキュアー2959」〕、2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルアセトフェノン〔チバガイギー社製、商品名「ダロキュアー1173」〕、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバガイギー社製、商品名「イ *

【0017】



【化2】



（但し、m、n、qは1以上の整数を、pは1または2をそれぞれ示す。）

【0018】具体例としては、例えば、「カネカMSポリマー20A」、「カネカMSポリマー#300」、「カネカサイリル5A01」（以上、全て鐘淵化学工業社製）等が挙げられる。

【0019】上記架橋性ポリマー（D）の添加量は、少

*ルガキュアー184〕、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン〔チバガイギー社製、商品名「イルガキュアー651」〕等のアセトフェノン系開始剤、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系開始剤、ベンジルジメチルケタール等のケタール系開始剤、その他、ハロゲン化ケトン、アシルホスフィンオキシド、アシルホスフィナート等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0014】上記光重合性開始剤の添加量は、少なくなると重合が完結せずモノマー臭気の強い重合体となり、また多くなるとラジカル発生量が多くなり、低分子量化するため十分な凝集力が得られにくくなるので、光重合性混合モノマー中、好ましくは0.01~5重量%、より好ましくは0.05~3重量%である。

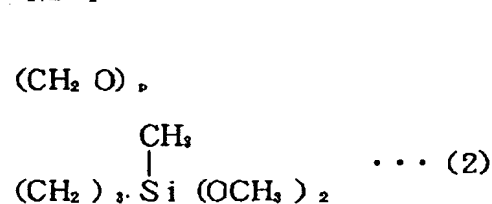
【0015】上述の光重合性混合モノマーには、分子内に少なくとも2個以上のアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマー（D）が添加される。これにより、上記架橋性ポリマー（D）中のアルコキシシリル基が、水分や湿気により加水分解されてシラノール基となり、光重合後のアクリル系共重合体中のカルボキシル基と反応して架橋し、高い接着強度を得ることができると共に、例えば、コンクリート壁等の無機質表面に接着すると、無機質表面に存在するアルミニウム、シリコン、鉄等の金属元素（以下「M」とする）との縮合反応により「Si-O-M」結合を形成し、界面の接着強度を向上させることができる。上記架橋性ポリマー（D）としては、例えば、下式（1）、（2）で表されるようなポリエーテル鎖を主鎖とするものが挙げられ、

【0016】

【化1】



【化2】



ないと湿気等により硬化した後でも十分な凝集力が得られにくく、また多いと得られたアクリル系共重合体の凝集力が高すぎて十分な初期粘着力が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー100重量部に対して、5~50重量部、好ましくは10~40重量部である。

【0020】上記光重合性混合モノマー中に微粒子を添加しておくことで、得られる粘着剤の応力緩和性を向上

させることができる。上記微粒子としては、例えば、ガラスバルーン、アルミナバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン等の無機系中空微粒子、ガラスビーズ、シリカビーズ、シリカゲル、アルミナシリカ、フライアッシュ、合成雲母等の無機系微粒子、ケイソウ土、多孔質シリカ等の多孔質フィラー、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、フェノール樹脂等からなる有機系中空微粒子、ポリメタクリル酸メチルビーズ、ポリスチレンビーズ、ナイロンビーズ、スチレンアクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコーンビーズ、ポリエチレンビーズ、ポリプロピレンビーズ、エチレン-酢酸ビニル共重合体のビーズ、ポリアクリル酸エチルのビーズ等の有機系微粒子、立方体状アルミナシリカ、ガラスフレーク、ガラス繊維、鎖状粘土鉱物等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0021】上記微粒子の比重によって、好ましい添加量の範囲が異なり、一般に比重が小さい中空微粒子では、上記光重合性混合モノマー100重量部に対し、0.7~10重量部、比重が1に近い中空微粒子や有機微粒子では、上記光重合性混合モノマー100重量部に対し10~60重量部、比重が2以上であるような無機微粒子では、上記光重合性混合モノマー100重量部に対し70~150重量部が好ましい。

【0022】通常、上記微粒子の光重合性混合モノマー中における体積分率は、少ないと十分な剪断強度が得られにくくなり、また多いと十分な感圧接着性が得られにくくなるため、好ましくは10~50体積%である。

【0023】上記光重合する際に、重合反応のばらつきを抑え、得られる共重合体の分子量を適切に調節する目的で、光重合性組成物中に連鎖移動剤が添加されてもよく、例えば、 n -ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、 β -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸オクチル、 β -メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(β -チオプロピオネート)、チオグリコール酸ブチル、プロパンチオール類、ブタンチオール類、チオホスファイト類等のチオール化合物や四塩化炭素などのハロゲン化合物等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

【0024】上記光重合性組成物中には、光重合性を阻害しない範囲で必要に応じて、粘着付与樹脂が添加されてもよく、例えば、C5系及びC9系水添石油樹脂、水添ロジン樹脂、水添ロジンエステル樹脂、水添テルペン樹脂、水添テルペンフェノール樹脂、水添クマロン・インデン樹脂、不均化ロジン樹脂、不均化ロジンエステル樹脂、重合ロジン樹脂、重合ロジンエステル樹脂等の不飽和結合の比較的小さい樹脂が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

い。また、上記粘着付与樹脂の添加により、分子量低下や重合速度低下といった重合阻害がある場合は、上記多官能性ビニルモノマーや上記連鎖移動剤の添加量を適宜調節する必要がある。

【0025】上記光重合性組成物を粘着シートに成形する際に、厚みが100 μ m以下の場合は、粘度なら1,000cps、TI値(チキソトロピー性指数)なら1.5程度でも塗工可能であるが、それ以上の厚みのシートを成形する場合は、低粘度では流動してしまい一定の厚みに制御しにくいので増粘剤により粘度調整を行うことが好ましい。

【0026】上記増粘剤としては、例えば、アクリルゴム、ニトリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレングム、ブチルゴム、スチレン-イソプレネースチレン(SIS)等のエラストマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、あるいは平均粒径5 μ m以下の疎水性シリカ、アルミナ等の無機粒子が挙げられる。また無機粒子を添加する場合には、一次粒子までの分散が速いことから疎水化処理されたものがよい。

【0027】上記増粘剤の添加量は、多くなるとアクリル系共重合体の凝集力が低くなり、十分な剪断強度が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー100重量部に対して、好ましくは20重量部以下であり、より好ましくは10重量部以下であり、特に好ましくは5重量部以下である。

【0028】上記増粘剤の添加以外にも、予め光重合性組成物を部分的に予備重合しておく増粘法もある。この様な予備重合は多官能性ビニルモノマーや極性基と反応可能な架橋剤等を添加する前に行い、ミクロゲルの生成を防ぐべきである。これは、部分的にゲルが発生した場合、塗工時にスジ等の不良発生の原因となるからである。

【0029】上記予備重合による光重合性混合モノマーの転化率は、小さくなると塗工に必要な粘度が得られず、また大きくなると光重合完結後の凝集力が低くなり、十分な剪断強度が得られにくくなるため、光重合性混合モノマー合計量中、好ましくは1.5~60重量%、より好ましくは10~40重量%である。

【0030】次に、上記アクリル系粘着シート基材の製造プロセス条件に関して述べる。基本的なプロセスとしては、上述の光重合性組成物をロールコーター等の塗工機を用いて剥離シート上に塗布し、その後、光照射して剥離シート上で重合する方法が挙げられる。

【0031】上記光照射に用いられるランプとしては、光波長400nm以下に発光分布を有するものが用いられ、例えば低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。上記ランプ中でも、光重合性開始剤の分解

に有効な波長領域（通常330～400nm）の光を効率良く発光し、かつ厚膜シートを効率よく重合できるという点でケミカルランプが好ましい。

【0032】また、ランプの照射強度は、光重合性組成物により得られる共重合体の重合度を左右するため、目的とする製品の性能により適宜選択される。例えば、通常のアセトフェノン基を有する開裂型の光重合性開始剤の場合、上記照射強度は、低くなると酸素による重合阻害のために反応開始までの時間がばらつき、重合度の一定した重合物が得られにくくなり、また高くなると初期のラジカル発生量が多くなり、分子量が低下するために感圧接着性や凝集力と応力緩和性のバランスがとれにくくなるので、0.1～100mW/cm²の範囲が好ましい。

【0033】上記光重合のようなラジカル重合は、一般に酸素による重合阻害があり、特に空気中の酸素の侵入と光重合性組成物中の溶存酸素が原因として挙げられる。このため、酸素による重合阻害を除去できるプロセスが好ましく、例えば、空気中の酸素の侵入を抑える方法として、上記光重合性組成物の表面を離型処理したポリエチレンテレフタレートやテフロン等の光透過性の剥離シートによって覆い、上記光透過性の剥離シートを介して該組成物に照射する方法や、光透過性の窓を有し、かつ窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガスにより酸素を置換したイナートボックス中で重合する方法等が挙げられる。この際のイナートボックス中の雰囲気酸素濃度は、重合転化率が99.7重量%以上になるまで十分に完結するために5,000ppm以下、好ましくは300ppm以下にすべきである。

【0034】（作用）本発明のアクリル系粘着テープは、光重合性組成物中に予めアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマーを含有してあるため、光重合直後のアクリル系粘着テープとしては凝集力が低く、このため高い初期粘着力を示すが、アルコキシシリル基は水分や湿気によって加水分解されシラノール基となり、更に熱等により、粘着剤中のカルボキシ基と縮合反応をおこすので、粘着剤は経時で徐々に架橋が進行し、凝集力が向上するため高い経時粘着力を示すものと考えられる。また、上記シラノール基は、コンクリート壁等の無機質表面に接着すると、無機質表面に存在するアルミニウム、シリコン、鉄等の金属元素（以下「M」とする）との縮合反応により「Si-O-M」結合を形成し、界面の接着強度を向上させることができる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施例について説明する。尚、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

（実施例1、2および比較例1、2）

「アクリル系粘着テープの作製」表1の配合組成に従って、セパابلフラスコ中に、2-エチルヘキシルア

リレート（2EHA）、アクリル酸（AAc）、n-ドデシルメルカプタン（DDM）、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（チバガイギー社製、商品名「イルガキュア-651」、I-651）、アルコキシシリル基含有架橋性ポリマー（鐘淵化学工業社製、商品名「カネカMSP20A」、MSP20A）を添加し均一分散するまで攪拌混合した後、窒素ガスバージにより溶存酸素を除去した。

【0036】その後、ブラックライトランプを用いて照射強度1mW/cm²の紫外線を照射したところ、光重合性組成物の温度上昇に伴って同時に粘度が高くなった。光重合性組成物の温度が5℃上昇したところで紫外線照射を停止した。上記操作によって表1記載のモノマー転化率および粘度を有する予備重合された光重合性組成物を得た。

【0037】上記予備重合された光重合性組成物を片面離型処理された38μmの透明なポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの離型処理面上に塗工し、更に同一のPETフィルムで離型処理面が露出面と接触するようにカバーした後、ケミカルランプを用いて照射強度2mW/cm²の紫外線を8分間照射することにより、表1記載のモノマー転化率、重量平均分子量およびゲル分率を有する厚み0.5±0.1mmのアクリル系粘着テープを得た。

【0038】（モノマー転化率の測定）予備重合あるいは本重合後の組成物を別容器に所定量とり、110℃の排風オーブン中で3時間乾燥した後の残留分から、MSP20Aの添加量を差し引いた量を固形分としてモノマー転化率を測定した。但し、単位は重量%である。

【0039】（粘度の測定）所定量の予備重合後の組成物の粘度を、23℃条件下で、B型粘度計（東京計器社製、商品名「DVL-BII」）を用いて測定した。但し、単位はcpsである。

【0040】（重量平均分子量）得られた架橋前のアクリル系粘着剤を所定量とり、テトラヒドロフラン（THF）に溶解し、0.5%-THF溶液を得た。次いで液体クロマトグラフィー（島津製作所社製、商品名「LC-9A」）を用い、その使用法に従ってゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC）により、ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。この場合、得られるアクリル系粘着剤ポリマーに比して低分子量のMSP20Aが後半に溶出してくるが、THFの流速をコントロールすることで完全にピークを分離すれば、MSP20Aの影響を受けずに生成したアクリル系粘着剤ポリマーのみの重量平均分子量が得られる。

【0041】（ゲル分率）経時変化後のアクリル系粘着テープを過剰のTHFに浸漬し、一昼夜放置した後、200メッシュのステンレス製金網で濾過することにより、上記メッシュ上に残留した分を架橋体として、その比率からゲル分率を測定した。但し単位は重量%であ

る。

【0042】「性能評価」

(剥離強度) まず、上記アクリル系粘着テープを幅20mm×長さ80mmに裁断した後、片面のPETフィルムを剥がし、JIS H-4000規格のアルミニウム箔(品番「1100P」、幅20mm×長さ100mm×厚さ0.05mm)を貼付してバックングし、もう一面を同様にガラス板(日本テストパネル社製、「ソーダガラス」、幅50mm×長さ100mm×厚さ1mm)＊

＊に貼付した後、2kgの圧着ローラーを300mm/minの速度で2往復させることにより圧着し、更に23℃の恒温槽中で5分間および72時間放置した後、引張速度300mm/minで90°剥離強度を測定した結果をその破壊形態と共に表1に示した。但し単位はkgf/20mm幅である。

【0043】

【表1】

		実 施 例		比 較 例	
		1	2	1	2
配 合 組 成	2 E H A	95	95	95	95
	A A c	5	5	5	5
	D D M	0.5	0.5	0.5	0.5
	1-651	3	3	3	3
	MSP20A	10	40	3	80
予 備 重 合	モノマー転化率(%)	3.8	3.8	3.8	3.8
	粘度(cps)	2200	2300	1800	2600
本 重 合	モノマー転化率(%)	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上
	重量平均分子量	70万	72万	70万	68万
	ゲル分率(%)	10以下	10以下	10以下	35
剥 離 強 度	23℃×5分間 (破壊形態)	3.5 凝集破壊	3.2 凝集破壊	2.9 凝集破壊	2.0 界面破壊
	23℃×72時間 (破壊形態)	10.2 凝集破壊	11.9 凝集破壊	5.2 凝集破壊	4.9 界面破壊

【0044】

【発明の効果】本発明のアクリル系粘着テープは、光重合性組成物中に予めアルコキシシリル基を有する架橋性ポリマーを含有しているため、光重合直後のアクリル系粘着テープとしては凝集力が低く、このため高い初期粘着力を示すが、経時で徐々に空気中の湿気等により架橋※

※が進行し、凝集力が向上するため高い経時粘着力を示すものとなっている。このため、例えば、コンクリート等の無機質からなる粗面等に用いた場合、高い初期粘着力のために十分に接着し、更に経時で徐々に無機質表面と反応しながら凝集力も向上するため充分な経時粘着力を発現するものとなっている。